

⑫ 公開特許公報(A) 平3-6361

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月11日

C 23 C 14/02
14/20

8722-4K
8722-4K
7522-5F

H 01 L 31/04

M※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリイミドフィルムに金属を付着させる方法

⑯ 特 願 平1-141349

⑰ 出 願 平1(1989)6月2日

⑱ 発 明 者 高 橋 佳 弘 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発
研究所内

⑲ 発 明 者 髙 義 之 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発
研究所内

⑳ 発 明 者 坪 松 良 明 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発
研究所内

㉑ 発 明 者 福 富 直 樹 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発
研究所内

㉒ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ポリイミドフィルムに金属を付着させる方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリイミドフィルムの表面を薬液処理し厚さ100〜1500Åの改質層を形成し、改質層上に真空成膜手段によって金属層を形成し、改質層上に成膜された金属層から熱により金属を拡散させこの金属拡散層の厚さを50Å以上で改質層全体厚さの範囲内に留めるようにすることを含むことを特徴とするポリイミドフィルムに金属を付着させる方法。

2. 金属を拡散させるための熱が真空成膜時のポリイミドフィルムの加熱あるいは成膜後の金属付着ポリイミドフィルムの加熱であり、加熱温度が100℃以上である請求項1記載のポリイミドフィルムに金属を付着させる方法。

3. 薬液処理がアルカリ水溶液による処理であり、付着させる金属が銅である請求項1又は

2記載のポリイミドフィルムに金属を付着させる方法。

4. ポリイミドを形成する酸モノマーがピロメリット酸無水物またはナフタレントラカルボン酸無水物である請求項1〜3各項記載のポリイミドフィルムに金属を付着させる方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はフレキシブル配線板に使用される金属積層ポリイミドフィルムを製造する場合等に用いられるポリイミドフィルムに金属を付着させる方法に関する。

(従来の技術)

従来、ポリイミド上に導体金属層、特に銅層を形成しようとする場合、銅とポリイミドとの接着力が低く実用に耐えないという問題があった。これを解決する従来の方法として、(1)特開昭52-136284号公報あるいは特開昭55-34415号公報に示されるように、銅導体とポリイミドとの間にチタンやニッケル

などの接着性の金属を挿入する方法、(2)特開昭52-124172号公報あるいは特開昭52-137674号公報に示されるようにポリイミド表面を薬液処理した後無電解めっきにより金属層を形成する方法、(3)特開昭56-22331号公報に示されるようにポリイミド表面を薬液処理した後真空成膜手段により金属層を形成する方法があった。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、(1)の方法では回路の抵抗値が上昇する、高周波に対して表皮効果による電気特性の劣化がある、不要部分の金属を除去する際に2種類の金属を一度にあるいは順に互に影響を与えずに除去することが難しいという問題があった。

又、(2)の方法でも、特開昭52-124172号公報に示される方法ではニッケルやコパルトなどの接着性の良い金属を使用するものであるが、回路の抵抗値が上昇するという問題があり、特開昭52-137674号公報に示

される方法では無電解めっき液を特定していないがニッケルならば前者と同様な問題が、銅めっき液ならば接着力が低いという問題があった。

更に(3)の方法によっても銅とポリイミドとの接着力が不十分であり、特にポリイミドの種類によっては十分な接着力が得られないという問題があった。

このように、ポリイミド上に直接導体金属層、特に銅層を形成しようとする場合、従来の方法では十分な接着力が得られないか、または他の特性の低下を伴うという問題があった。

本発明は、ポリイミドフィルム上に直接高い接着力を有する銅層等の金属を形成する方法を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、ポリイミドフィルムの表面を薬液処理し厚さ100~1500Åの改質層を形成し、改質層上に真空成膜手段によって金属層を形成し、改質層上に成膜された金属層から熱により金属を拡散させるこの金属拡散層の厚さを

50Å以上で改質層全厚厚さの範囲内に留めるようにするものである。

ポリイミドフィルムとしては、一般に市販されているポリイミドフィルムが使用可能であり、比較的耐薬品性の弱いものが適当で、特にカプトンフィルム(東レ・デュポン社の商品名)、アビカルフィルム(鐘淵化学社の商品名)が良い。

ポリイミドフィルム表面に改質層を形成させる薬液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム水溶液等の水酸化アルカリ金属塩水溶液、飽和ヒドランジ、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ性液体が使用できる。

改質層は金属との化学的相互作用を持つ必要があり、そのためには付着させる金属に合わせて改質の方法を変えて、適切な官能基を生成するようにする。特に、銅の場合はアルカリ水溶液が良い。

ポリイミドの改質のしやすさは、分子構造と

深い関係がある。特に、アルカリ水溶液による改質を行う場合、ポリイミドを形成する酸モノマーがビロメリット酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸無水物が好ましい。

改質層の厚さは100~1500Åの範囲であり、200~800Åの範囲が好ましい。100Å未満では、金属の拡散をコントロールすることが困難で、未改質のポリイミドにまで金属が拡散しやすくなり、金属の接着力を高くすることができない。1500Åを越えると機械的に弱い改質層の厚さが大となりすぎ、金属の接着力を高くすることが困難となる。ポリイミドの改質層は、未改質のものに比較して、化学的には金属との相互作用を有する官能基を多く含むため接着力の向上に寄与する。また、機械的には、弾性率などが異なり、改質層に銅が拡散した層はさらに物質定数が異なっているため、金属層の引き剥がしにおける破壊の進行面をコントロールする作用がある。

ポリイミドフィルム表面の改質層に真空成膜

手段例えば真空蒸着、マグネトロンスパッタ、イオンビームスパッタ、イオンクラスタービーム蒸着、イオンプレーティング等により金属層を形成する。厚さは例えば $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。この金属層は、金属付着ポリイミドフィルムの用途に応じ、その後の適当な段階例えば拡散のための加熱工程の後に、電気めっき、無電解めっき、真空蒸着等により厚みを追加することもできる。

改質層上に成膜された金属層から熱により金属を改質層に拡散する。改質層中に金属を効率良く拡散させるためには 100°C 以上の加熱が必要である。加熱温度の上限はポリイミドフィルムの耐熱性に依存するが、ガラス転移温度未満が適当である。また、温度によって拡散速度が変化するため、所望の拡散層厚さになるように最適な加熱時間を定める必要がある。

本発明においては金属拡散層の厚さを 50\AA 以上で改質層全体厚さの範囲内に留めるようにする。このように金属拡散層の厚さをコントロ

ールすることにより、ポリイミドフィルムとフィルムに直接形成された金属層との接着力を高くすることが可能となる。

本発明では金属層を引き剥がしたときの破壊は、拡散金属層を含む改質層と拡散金属を含まない改質層（もしくは拡散金属を含まない改質層の厚さが小さいときは未改質のポリイミド層）との界面付近で発生することが観察された。

金属を付着し、熱拡散を行った後の各種工程においても熱処理により金属が拡散する。この拡散が改質層内に留まらずに未改質のポリイミド層に到達すると、先に述べた破壊の進行面の位置が変わり接着力（引き剥がし強度）が低下する場合がある。そのため、金属の拡散をポリイミド改質層内に留めるよう配線板の製造工程をコントロールすることが必要である。

【実施例 1】

カプトンフィルム（東レ・デュポン社の商品名）を 70°C の $20\text{wt}\%$ 水酸化ナトリウム水溶液に5秒間浸漬処理した。この処理によりカ

- 7 -

プトンフィルム表面に約 600\AA の改質層が生成した。このカプトンフィルムに基板温度 200°C 、印加電圧 440V で銅をスパッタリングし、約 $0.5\mu\text{m}$ の銅層を形成した。この時、銅拡散層の厚さは約 550\AA であった。さらに、このスパッタリングによる銅層の上に、銅層全体の厚さが約 $18\mu\text{m}$ になるように無電解銅めっきを施した。このようにして作成した銅付着カプトンフィルムの 90° 引き剥がし試験を行った結果、引き剥がし強度は $0.75\text{kgf}/\text{cm}$ であった。

【実施例 2】

実施例 1と同様に処理したカプトンフィルムに基板温度 23°C 、印加電圧 440V で銅をスパッタリングし、約 $0.5\mu\text{m}$ の銅層を形成した。その後、この銅付着カプトンフィルムを真空中 150°C で40分加熱した。この時、銅拡散層の厚さは約 500\AA であった。さらに、このスパッタリングによる銅層の上に、実施例 1と同様に銅めっきして 90° 引き剥がし試験を

- 8 -

行った結果、引き剥がし強度は $0.7\text{kgf}/\text{cm}$ であった。

【比較例 1】

カプトンフィルムを 50°C の飽和水酸化ナトリウムに5秒間浸漬処理した。この処理によりカプトンフィルム表面に約 800\AA の改質層が生成した。このカプトンフィルムに実施例 1と同様に銅をスパッタリングした。この時、銅拡散層の厚さは約 550\AA であった。さらに、このスパッタリングによる銅層の上に、実施例 1と同様に銅めっきして 90° 引き剥がし試験を行った結果、引き剥がし強度は $0.04\text{kgf}/\text{cm}$ であった。

【比較例 2】

カプトンフィルムを 30°C の $20\text{wt}\%$ 水酸化ナトリウム水溶液に1分間浸漬処理した。この処理によりカプトンフィルム表面に約 200\AA の改質層が生成した。このカプトンフィルムに実施例 1と同様に銅をスパッタリングした。この時、銅拡散層の厚さは約 550\AA であった。

- 9 -

- 10 -

さらに、このスパッタリングによる銅層の上に、
 実施例 1 と同様につめつきして 90° 引き剥が
 し試験を行った結果、引き剥がし強さは 0.4
 kgf/cm であった。

代理人 井理士 廣 瀬 章

- 11 -

第 1 頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

C 23 C 14/58
 // H 01 L 31/04

9046-4K